

HÄRTEUNTERSUCHUNGEN DES EFFEKTES
DER HYDRAULISCH-PNEUMATISCHEN HEISSPOLYMERISATION
AUF EINEN KRONEN- UND BRÜCKENKUNSTSTOFF
UNTER ANWENDUNG EINES NEUARTIGEN HÄRTEPRÜFGERÄTES

vorgelegt von
Gerhard Klein

1972
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554409_0123

Aus der Prothetischen Abteilung (Leiter Prof. Dr. K. Fuhr)
der Klinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
(Geschäftsführender Direktor Prof. Dr. Dr. W. Ketterl)

HÄRTEUNTERSUCHUNGEN DES EFFEKTES
DER HYDRAULISCH-PNEUMATISCHEN HEISSPOLYMERISATION
AUF EINEN KRONEN- UND BRÜCKENKUNSTSTOFF
UNTER ANWENDUNG EINES NEUARTIGEN HÄRTEPRÜFGERÄTES

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Gerhard Klein
aus Mensengesäß/Ufr.

Mainz 1971

Dekan: Professor Dr. Dr. W. Ketterl
Referent: Professor Dr. H. Marx
Korreferent: Professor Dr. K. Fuhr
Tag der mündlichen Prüfung: 18.1.1972



gesamtherstellung
ditters bürodienst
mainz

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung

1. Geschichtlicher Überblick der Entwicklung der Kunststoffe in Bezug auf die Zahnheilkunde S. 1
2. Vergleich zweier heute üblicher Verblend- und Ersatzmaterialien. Porzellan - Kunststoff S. 3

II. Hauptteil

1. Die Kunststoffverarbeitung mit dem Heißpolymerisationsverfahren S. 5
2. Festigkeitsprüfmethoden für Kunststoffe S. 8
3. Möglichkeiten der Härtemessung S. 10
4. Anwendbare Methoden der Kunststoffhärtemessung S. 12
5. Vorversuche S. 16
6. Das Polymerisationsgerät S. 18
7. Das Härtemeßgerät S. 21
8. Die Herstellung der Prüfkörper S. 25
9. Die statistische Auswertung S. 27

III. Beurteilung und Diskussion der Ergebnisse S. 30

IV. Zusammenfassung S. 37

V. Literaturverzeichnis S. 38

I. Einleitung

1. Geschichtlicher Überblick der Entwicklung der Kunststoffe in Bezug auf die Zahnheilkunde.

Der Name Kunststoff besagt, daß es sich um ein Material handelt, das nicht frei in der Natur vorkommt, sondern erst durch die Kunst des Menschen hergestellt wurde.

Die Entdeckung der Kautschuk-Vulkanisation 1839 von Charles Goodyear kann in weiterem Sinne als Beginn der Kunststoffchemie angesehen werden. Um 1870 entdeckte man die Linoleumherstellung. Wenn auch beide Materialien heute nicht mehr als eigentliche Kunststoffe angesehen werden, so hat man doch aus ihrer Herstellung wichtige Erkenntnisse für spätere Versuche gewonnen.

Gerade die Entdeckung von Charles Goodyear ist wichtig für die frühe Werkstoffkunde gewesen. War doch neben Metallen, Kautschuk das wichtigste Material in der Prothetik. 1860 versuchte bereits der Zahnarzt Evans erstmals, daraus eine Prothese zu fertigen. Die Verwendung von Kautschuk ist aber mit großen Schwierigkeiten verbunden, schon allein wegen des großen Vulkanisationsvolumenverlustes (12). Auch WEIKART (32) sieht im Kautschuk wegen seiner schlechten Wärmeleitung, Farbtönung und großen Porosität, nicht das geeignete Prothesenmaterial. Dennoch wurde Kautschuk bis in die 30er Jahre benutzt.

Als ersten eigentlichen Kunststoff bezeichnet man das Celluloid, das 1870 erstmals aus Nitrocellulose und Kampfer gewonnen wurde. Für zahnärztliche Zwecke wurde es unter Namen wie Dentolith, Parfait, Hekolith und andere verwendet. Alle diese Erzeugnisse hatten aber Nachteile, da sie leicht spröde wurden und nicht genügend farbbeständig waren.

Auch die ersten synthetischen Kunststoffe, härtbare Phenoplaste, von Bakeland um 1908 gefunden, waren nicht in der Lage, den Kautschuk als Prothesenmaterial voll zu verdrängen. Sie fanden unter Namen wie Aldenol, Walkerit u.a. Verwendung in der zahnärztlichen Prothetik.

Erst die in den 30er Jahren entwickelten Polymerisationskunststoffe, und davon als wichtigste Vertreter die Methacrylate, waren für prothetische Arbeiten gut geeignet. Wie REHM (26), DOLDER (4), STRACK (29) und viele andere festgestellt haben, konnten sie sich durch ihre gute Gewebefreundlichkeit, Form-, Farb- und Mundbeständigkeit einen Platz in der Prothetik sichern und den Kautschuk endgültig verdrängen.

2. Vergleich zweier heute üblicher Verblend- und Ersatzmaterialien, Porzellan - Kunststoff.

Als Kronenersatz im sichtbaren Frontzahnbereich finden Materialien Verwendung, die von der Formgebung und Farbe dem natürlichen Zahn weitgehend entsprechen. Es handelt sich um Verblendungen aus Porzellan und in immer zunehmenderem Maße aus Kunststoff.

Wenn auch die heute in der zahnärztlichen Technik verwendeten Massen kein eigentliches Porzellan sind, sie enthalten kein oder nur wenig Kaolin, so sprechen doch die meisten Autoren von Porzellanzähnen.

Zwar wurde die Verarbeitung, Farb- und Formgebung in letzter Zeit bei Keramikzähnen erheblich verbessert, eine gewisse Überlegenheit des Kunststoffs besteht dennoch. Ist doch Porzellan, wie selbst DRUM (5), ein Bekenner der Porzellanzahntechnik, zugibt, zu spröde. Nach GEIER (11) soll Porzellan nicht die geringste Abrasion haben, der TAEGE (31) "eine nicht geringe biologische Bedeutung" zuschreibt. Ein Kunststoffzahn zum Beispiel ist in der Lage an der natürlichen Abrasion der Zähne teilzunehmen, so daß sich "ähnlich wie beim natürlichen Zahn individuelle Schliff- und Gleitflächen ausbilden, die zu einer wohlausgewogenen Artikulation führen" (TAEGE, 31).

Kunststoffarbeiten sind billiger und einfacher herzustellen und genügen heute den kosmetischen und unter gewissen Voraussetzungen auch den hygienischen Bedürfnissen.

Die Nachteile der Kunststoffe sah MATHÉ (19) in ihrer großen Schrumpfung von etwa 7 %. Sie beträgt bei den heutigen Heißpolymerisaten noch immer etwa 6 - 7 % in Abhängigkeit von der Mischung. Einen anderen Nachteil stellt ihre zu große Abrasion dar. So ergaben auch neuere Mes-

sungen von FLERLAGE und MARXKORS (10) einen deutlichen Abrieb der Kunststoffverblendungen bei der Behandlung mit Zahnbürste und Zahnpaste. Auf der anderen Seite ist ein gewisser Abrieb oder Abrasion aber wünschenswert. Ein allen zahnärztlichen Ansprüchen genügender Kunststoff ist bis heute noch nicht gefunden.

II. Hauptteil

1. Die Kunststoffverarbeitung mit dem Heißpolymerisationsverfahren.

Allen Kunststoffen gemeinsam, und damit ein Unterschied zu anderen Werkstoffen, ist ihr Aufbau aus Makromolekülen. Der Aufbau dieser hochmolekularen Stoffe ist auf verschiedenen Wegen möglich, wonach sich die Kunststoffe unterteilen lassen in:

- a, Polykondensationskunststoffe
- b, Polyadditionskunststoffe
- c, Polymerisationskunststoffe.

ad a: Der Kondensationsvorgang beruht auf der Reaktion von zwei oder mehreren Molekülen unter Austritt eines Nebenproduktes, meist Wasser. Der Vorgang verläuft in Stufen und läßt sich jederzeit unterbrechen. Polykondensationskunststoffe sind überwiegend Duroplaste.

ad b: Der Additionsvorgang ist ähnlich der Kondensation, nur werden keine Nebenprodukte abgegeben, sondern durch Umlagerung in der Gruppe Makromoleküle erzeugt. Es sind meist Thermoplaste.

ad c: Unter Polymerisation versteht man den Zusammenschluß vieler einzelner Moleküle, ohne daß dabei Nebenprodukte abgespalten werden. Es ist eine Kettenreaktion. Einmal durch eine allerdings hohe Aktivierungsenergie eingeleitet, läuft der Prozeß unter Energieabgabe ab, ohne daß Zwischenprodukte zu isolieren wären.

Die heute in der Zahnheilkunde verwendeten Kunststoffe sind hauptsächlich Polymerisationsprodukte, und zwar meist auf der Basis des Methacrylsäuremethylesters. Um die Polymerisation einzuleiten und durchzuführen benötigt man meist Wärme.

Es gibt verschiedene Polymerisationsverfahren, die aber oft Nachteile haben. Einmal ist es der große Zeitaufwand bei der Stopf-Preß-Technik, der nach EICHNER (8) bei der Kurzzeitpolymerisation ungefähr 2 1/2 Stunden ohne Abkühlheit beträgt. Die Dauer der Polymerisation, die sich nach dem Reaktorsystem der Kunststoffe richtet, liegt heute bei etwa einer Stunde. Als Polymerisationsmängel können Porositäten, Blasen, Inhomogenitäten und Verfärbungen auftreten, bedingt durch Eindringen von Wasserdampf aus der Gipsform sowie durch mangelhafte Druckanwendung oder Überhitzung. In dem hier durchgeführten Versuch wurde daher ein Gerät verwendet, das diese Fehlerquellen ausschalten soll.

Es beruht auf dem Prinzip, daß "Druck und Wärme zur optimalen Polymerisation von chemoplastisch verarbeitbaren Kunststoffen notwendig sind" (HEYNOLD, 14). Es handelt sich um das Hedent-Biodent-Gerät, das sich schon in anderen Versuchen (1) bewährt hat und als "vollwertiges Heißpolymerisationsverfahren" verschiedene Vorteile bietet (MARX, 18). Die genaue Funktionsweise des Gerätes wird unten besprochen. Das Modellieren in Wachs, das Einbetten, Ausbrühen, Isolieren und Stopfen fällt fort. Der feuchtplastische Kunststoff wird ähnlich dem Keramikverfahren frei auf die Metallfläche modelliert und darauf in die 110°C heiße Polymerisationsflüssigkeit gebracht. Der Zeitaufwand gegenüber dem herkömmlichen Verfahren ist gering und die Polymerisationszeit beträgt nach der Betriebsanleitung (13) für Kronen und Brücken 7 - 10 Minuten, für Sattelanpressungen und Modellgußprothesen 10 - 15 Minuten. Während der Polymerisation herrscht ein gleichbleibender Druck von 7 atü. Dies ist für die Polymerisation sehr wichtig, da nach MARX (18) "mangelhafte Druckanwendung sich nachteilig auf die physikalischen wie klinischen Eigenschaften auswirken kann".

Verfärbungen, die durch Eindringen von Wasserdampf aus Gips entstehen können, entfallen ebenfalls. Auch konnte BREMSER (1) in vergleichenden Härteuntersuchungen eine minimale Härtesteigerung der nach dem Hedent-Biodent-Verfahren hergestellten Verblendkronen gegenüber solchen nach der Stopf-Preß-Technik eingepreßten und polymerisierten Verblendungen feststellen.

2. Festigkeitsprüfmethode für Kunststoffe.

Um von den heute auf dem Markt befindlichen Kunststoffen Rückschlüsse auf ihren zahnärztlichen Verwendungszweck ziehen zu können, stellt sich unter anderem die Frage nach ihrer Festigkeit. Um diese zu ermitteln gibt es verschiedene Verfahren.

- a, Prüfung der Biegefestigkeit
- b, Prüfung der Schlagbiegefestigkeit
- c, Prüfung der Dauerbiegefestigkeit
- d, Prüfung auf Druck und Zug
- e, Prüfung der Härte.

ad a: Der Biegeversuch, festgelegt nach DIN 53452 (3), dient der Ermittlung der Festigkeits- und Formeigenschaften bei bestimmter Biegebeanspruchung.

ad b: Der Schlagbiegeversuch nach DIN 53453 (3) dient zur Ermittlung der Sprödigkeit und Zähigkeit.

ad c: Für die Dauerbiegefestigkeit ist eine DIN-Vorschrift noch nicht vorhanden. Aber gerade diese Prüfung erscheint REHBERG (25) "besonders wichtig", da eine Prothese oft auf Biegung während der Funktion auf dem ungleich komprimierbaren Schleimhautpolster belastet werden kann. Mit einer bestehenden Prüfvorrichtung für Metalle ist diese Prüfung auch mit Kunststoffen nachzuahmen. Als Ergebnis wird festgestellt, wieviele Biegungen der Kunststoff aushält ohne zu brechen.

ad d: Zwei weitere wieder gesicherte Prüfverfahren sind der Druckversuch DIN 53454 (3) und der Zugversuch DIN 53455 (3). Im ersteren wird die Dehnung sowie die Stauchung, im zweiten die Zugbeanspruchung bis zum Bruch gemessen.

ad e: Es handelt sich um eine Härteprüfung durch Eindruck-

versuch DIN 53456 (3) und dient der Bestimmung der Kugel-
druckhärte von Kunststoffen.

3. Möglichkeiten der Härtemessung.

Allgemein versteht man unter Härte die Eigenschaft eines Körpers, mit der sie einem anderen in ihn eindringenden Körper Widerstand leistet. Um diese Härte zu beurteilen, gibt es verschiedene Verfahren, die ihrer geschichtlichen Entwicklung nach erwähnt seien.

In früheren Jahrhunderten kannte man keine systematischen Prüfungen von Erzeugnissen, man nahm höchstens eine Funktionsprüfung vor. So ist das älteste Verfahren einen Körper auf seine Härte zu prüfen, das Ritzverfahren. Schon 1640 wird berichtet, daß Barba die Härte von Edelsteinen durch Ritzen mit einer Feile feststellte.

Nach diesem Prinzip, ein härterer Körper vermag einen weichen zu ritzen, stellte der französische Mineraloge Hauy 1801 eine Härteskala von vier Klassen auf, die 1822 von Mohs zu seinem bekannten System von 10 Härteklassen ausgebaut wurde: 1. Talk, 2. Gips, 3. Kalkspat, 4. Flußspat, 5. Apatit, 6. Orthoklas, 7. Quarz, 8. Topas, 9. Korund, 10. Diamant. Diese Einteilung ist noch heute in der Mineralogie üblich.

An der TH Prag wurde 1882 eine 18-stufige Ritzhärteskala von Blei bis Stahl für metallische Werkstoffe entwickelt. Diese recht ungenauen Einteilungen für die Praxis führten dazu, neue Prüfverfahren zu entwickeln.

Als erstes statisches Verfahren kann das Ritzhärteverfahren nach Martens 1889 bewertet werden. Ein Diamantkegel von 90° Öffnungswinkel wird auf den Prüfkörper aufgesetzt und verschoben. Die Breite des Ritzes wird unter dem Mikroskop ausgemessen.

Das erste in der Technik gebräuchliche und bis heute gültige Härtemeßverfahren entwickelte Brinell um 1900. Eine Stahlkugel wird auf den Prüfkörper aufgedrückt und der entstandene Eindruck gemessen.

Um 1907 schlug LUDWIK (15) vor, die beim Brinell-Versuch benutzte Stahlkugel durch einen Kegel zu ersetzen. Der Nachteil dabei ist, daß beim Eindringen des Kegels ein Wall entsteht und es so zu Unsicherheiten des Ausmessens kommen kann.

Etwa um die gleiche Zeit entwickelte Shore ein weiteres Verfahren mit Härtegraden von 0 - 100, das Rücksprungverfahren. Dabei wird die Rücksprunghöhe eines kleinen Fallkörpers gemessen.

1920 baute Rockwell, nach einer Idee von Ludwik, sein Vorlastverfahren. Als Prüfkörper wird ein Diamantkegel oder eine gehärtete Stahlkugel benutzt und mit einer Zusatzlast eingedrückt. Gemessen wird die Eindringtiefe bezogen auf die Vorlast.

Auf dem gleichen Prinzip aufbauend, entwickelten SMITH und SANDLAND (27) 1925 das Vickersverfahren und verwendeten statt des Kegels eine Diamantpyramide. Diese wird mit einer bestimmten Prüflast auf den Prüfkörper eingedrückt und der hinterlassene Eindruck ausgemessen. Dies war der Anfang der Mikrohärtemessung.

4. Anwendbare Methoden der Kunststoffhärtemessung.

Von den oben genannten Verfahren sind nur drei für die Kunststoffhärtemessung geeignet und werden noch heute angewandt. Auf sie soll näher eingegangen werden.

- a, Die Ritzhärteprüfung
- b, Die Brinellhärteprüfung
- c, Die Vickershärteprüfung

ad a: Zum Verständnis des Ritzverfahrens sei hier das Verfahren nach MARTENS (16) erklärt. Hierbei wird ein Diamant von 90° Öffnungswinkel auf den Prüfkörper mit einer bestimmten Last aufgesetzt und dann in Richtung der Prüffläche verschoben. Die Breite des Ritzes wird mikroskopisch ausgemessen. "Als Ritzhärte nach Martens wird jene Prüfkraft bezeichnet, die einen Ritz von 0,01 mm Breite erzeugt" (WEINGRABER, 33, S. 81). Diese Definition der Ritzhärte hat große Nachteile, da man die Prüfkraft nie genau so einstellen kann, daß ein Ritz von 0,01 mm Breite erzeugt wird. Es müssen also mehrere Versuche gemacht werden.

Auch andere Versuche der Auswertung der Ritzhärtemessung, wie nach E.MEYER (20) oder EHRENBURG (7) scheitern alle an den Schwierigkeiten des Ausmessens. Wenn auch H.MEYER (21), RADEZEWSKI (24) und DOLDER (4) in ihren Versuchen den Scratch-Test, ein von der Ritzhärteprüfung abgeleitetes Verfahren, angewandt haben und sogar FISCHER und MÜNSTERMANN (9) die Ritzhärteprüfung als die einzige dem Kunststoff adäquate Messung ansehen, so steht doch fest, daß der Diamant bei Kunststoffen keinen scharfkantig begrenzten Ritz hinterläßt, sondern sich auf beiden Seiten Aufwölbungen zeigen. Nach WEINGRABER (33) müssen aber die Ritzbreiten auf 0,001 mm genau ausgemessen werden, um zuverlässige Härtewerte zu erzielen. Von großer Bedeutung ist

hierbei die Beleuchtung. Wie WEINGRABER (33, S. 81) festgestellt hat, lassen "schon geringste Veränderungen des Lichteinfallswinkels die gleiche Ritzfurche in einer anderen Breite erscheinen".

ad b: Bei dem Kugeldruckverfahren nach Brinell wird eine Stahlkugel von bestimmtem Durchmesser mit einer bestimmten Prüfkraft eine gewisse Zeit auf den Prüfkörper gepreßt. Gemessen wird nach dem Abheben der Kugel die Oberfläche des erzeugten Eindrucks. Die Brinellhärte ist der Quotient aus Prüfkraft und Oberfläche. Diese Werte können aber nicht die absolute Härte des Kunststoffes wiedergeben, da eine gewisse Elastizität wohl immer vorhanden ist. So schlägt STREICH (30) vor, die Eindringtiefe unter Last zu messen und führte seine Versuche auch so durch.

Entsprechend wurde die DIN-Norm 53456 (3) ausgearbeitet. Danach mißt man die Eindringtiefe einer auf den Prüfkörper gedrückten Stahlkugel unter Last und nicht wie bei den herkömmlichen Verfahren den Durchmesser des Eindrucks nach Entlastung. Hierbei müssen die Prüfkörper glatt, planparallel und mindestens 4 mm dick sein. Außerdem muß zwischen zwei Eindrücken ein Abstand von 5 mm bestehen. So ist auch dieses Verfahren nicht für die Messung zahnärztlicher Kunststoffe geeignet, da eine Stärke von 4 mm in der Praxis oft unterschritten wird.

ad c: Bei dem Härtemeßverfahren nach Vickers wird eine regelmäßige vierseitige Diamantpyramide mit einem Spitzwinkel von 136° mit einer bestimmten Prüfkraft auf die Probe gepreßt. Die Vickershärte errechnet sich aus dem Verhältnis der Prüfkraft zur Eindruckoberfläche. Da "für die meisten Belange das Vickersverfahren als von der Prüfkraft unabhängig angesehen werden kann, wird es überall dort eingesetzt, wo andere Härtemeßverfahren wegen ihrer zu hohen Prüfkraft versagen" (WEINGRABER, 33, S. 57).

So unterscheidet man nach MOTT (22) drei Härteprüfungen abhängig von der Prüflast.

- a: Die Makro-Härteprüfung (Prüflast von 3 kg aufwärts)
- b: Die Kleinlast-Härteprüfung (Prüfkraft von 0,2 - 3 kg)
- c: Die Mikro-Härteprüfung (Prüfkraft unter 0,2 kg)

Abgesehen vom verschiedenen Geräteaufbau, unterscheiden sich die beiden letztgenannten Härteprüfungen nicht von dem herkömmlichen Vickersverfahren, der Makro-Härteprüfung. Der Vorteil des Vickersverfahrens, besonders der Mikro-Härtemessung, liegt darin, daß die Dicke der zu untersuchenden Proben praktisch keinen Einfluß mehr ausübt, ja sogar photographische Filme gemessen werden können. Die Probenflächen müssen allerdings, um genaue Ergebnisse erzielen zu können, eine einwandfreie Politur aufweisen.

Gegen die Anwendung des Vickersverfahrens bei Kunststoffen spricht allerdings die Tatsache, daß sich der Eindruck auf Grund der elastischen Verformung des Kunststoffes verändert. Nach MARX (17) zeigen die Vickerseindrücke "konkave Ränder, deren Krümmung sich zeitabhängig verändert", allerdings nicht so stark wie "die Distanz der auszumessenden Ecken des Eindrucks". Abhilfe würde hier die Messung der Eindrücke unter Last schaffen, ähnlich dem Brinellverfahren. Diese Methode ist aber nach WEINGRABER (33, S. 55) "unzulässig", und zwar aus folgenden Gründen. "Die Tiefe des Eindrucks beträgt nur 1/7 der Länge seiner Diagonalen", daher die gute Verwendbarkeit bei kleiner Last auch für extrem dünne Proben. "Selbst unter der Annahme gleicher Messunsicherheiten für das optische Auswertgerät wie für die Tiefenmeseinrichtung, wird daher das Ergebnis der Tiefenmessung mit größeren prozentualen Fehlern behaftet sein, als das der Diagonalenmessung. Da aber die Messunsicherheit der

üblichen Messuhren in Wirklichkeit wesentlich größer ist als die der Messmikroskope, so wird die Tiefenmessung noch ungenauer" (WEINGRABER, 33, S. 55).

Der gleiche Grund wäre auch für das Brinellhärtemessverfahren anzuführen, da auch hier die Eindringtiefe gemessen wird.

Ein neuartiges Härtemessverfahren, das auch für die hier durchgeführten Versuche verwendet wurde, schafft Abhilfe. Es wurde von MÜLLER (23) an der Staatlichen Materialprüfungsanstalt in Darmstadt entwickelt. Es trägt dem Deformationsvermögen der Kunststoffe dadurch Rechnung, daß hier die Härte unter Last und mit Hilfe eines Mikroskopes die Diagonalen gemessen werden. Das System beruht auf der Basis des Vickersverfahrens, nur wird der quadratische Eindruck, den der Diamant hinterläßt, durch denselben hindurch gemessen. Dank der geringen Eindrucktiefe der Vickerspyramide von $7\text{ }\mu\text{m}$ bis maximal $70\text{ }\mu\text{m}$ und der geringen Länge der Diagonalen von $50\text{ }\mu\text{m}$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$, ermöglicht dieses Verfahren Härtemessungen auch an dünnsten Kunststoffschichten. Die genaue Funktionsweise und Anwendung wird in späterem Abschnitt erklärt.

5. Vorversuche.

Die durchgeführten Vorversuche dienten dem Zweck, ein der Praxis nahes Mischungsverhältnis von Monomer zu Polymer und dabei gleichzeitig die größte Härte, entsprechend dem Mischungsverhältnis, zu finden.

Ein genaues Mischungsverhältnis wird in der Betriebsanleitung nicht gegeben, da bei der Verarbeitung der Kunststoff, wie schon erwähnt, ähnlich der Keramik, wie "feuchter Sand" aufgetragen wird. In der Betriebsanleitung (13) heißt es: "sollte der Kunststoffteig beim Modellieren austrocknen, wird mit dem Messer oder einem kleinen Pinsel etwas Spezialmonomer aufgenommen und die ausgetrocknete Masse damit benetzt". Es bleibt also dem Einzelnen überlassen, das günstigste Mischungsverhältnis zu finden.

Im Vorversuch wurden so fünf verschiedene Mischungsverhältnisse hergestellt und zwar im Verhältnis Monomer zu Polymer von 1:2,0, 1:2,1, 1:2,2, 1:2,3, 1:2,4, die alle etwa der Konsistenz entsprechen, die in der Praxis angewendet wird, wobei die Mischungsverhältnisse 1:2,0 und 1:2,1 schon etwas zu dünnflüssig erschienen.

Es wurden verschiedene Prüfkörper hergestellt, sowohl aus Dentinmasse wie auch aus Schmelzmasse, unter genauer Einhaltung der verschiedenen Mischungsverhältnisse. Die Probendicke betrug 5 mm, die Lagerungsdauer 4 Wochen. Auf eine Unterteilung von trocken und naß gelagerten Prüfkörpern wurde in diesem Versuch verzichtet. Alle Proben wurden trocken bei 20°C und 50 % rel. Luftfeuchte gelagert und gemessen. Die Versuchsanordnung sowie die verwendeten Geräte entsprachen der im Hauptversuch. Einzige Ausnahme im Vorversuch war durch die Verwendung eines älteren Tauchgefäßes gegeben, da die neuere Ausführung damals noch nicht entwickelt war. Die Unterschiede beider Gefäße werden weiter unten dargelegt (s. Abbildung 2).

Mischungsverhältnis	Vickershärte
1:2,0	19,108
1:2,1	19,733
1:2,2	19,748
1:2,3	19,750
1:2,4	19,726

Tab. 1. Vickershärte in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses

Diese Werte stellen den rechnerischen Mittelwert aller Härtemessungen an den Prüfkörpern dar und entsprechen in etwa den im statistischen Auswertverfahren des Hauptversuches gefundenen Werten.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, besteht bei dem Mischungsverhältnis von 1:2,3 die größte Härte, die aber nur geringfügig von den anderen drei Mischungsverhältnissen abweicht. Bei dem Mischungsverhältnis von 1:2,0 allerdings ist ein deutlicherer Härteverlust festzustellen.

Die im Vorversuch gefundenen Ergebnisse lassen die Annahme zu, daß eine geringfügige Änderung des Mischungsverhältnisses keine wesentlichen Härteschwankungen hervorruft. Es muß aber davor gewarnt werden, den Kunststoffteil zu dünnflüssig anzurühren, da dann ein größerer Härteverlust auftritt.

Im Hauptversuch wurde mit dem Mischungsverhältnis 1:2,3 gearbeitet, einmal, da diese Prüfkörper die größte Härte aufwiesen, zum anderen, da ihre Konsistenz der in der Praxis zu verarbeitenden am weitesten entspricht.

6. Das Polymerisationsgerät.

Alle Prüfkörper wurden nach dem Hedent-Biodent-Verfahren mit dem vollautomatischen Gerät Hedent HP 15 polymerisiert. Der Polymerisationsvorgang läuft vollautomatisch ab. Abbildung 1 gibt Aufschluß über die Funktionsweise.

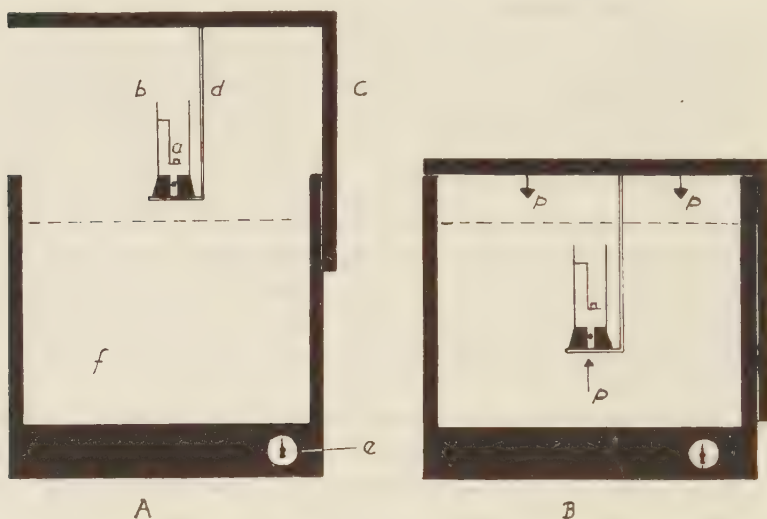


Abb. 1. A. Polymerisationsgerät in geöffnetem,
B. in geschlossenem Zustand

Nachdem der zu polymerisierende Körper (a) in den Tauchbehälter (b) gebracht wurde, wird dieser in den am Deckel (c) befestigten Tauchkorb (d) gestellt. Darauf wird der Kurzzeitmesser (e) betätigt, der die Automatik einschaltet und folgende Funktionen auslöst. Der Tauchkorb (d) wird in ein auf 110°C erhitztes, thermostatisch konstant gehaltenes Medium (f) gesenkt. Der Deckel (c) wird verriegelt und es kommt zum Einströmen von Preßluft (p), die über die Flüssigkeit (f) auf das Werkstück (a) einen gleichmäßigen Druck ausübt. Der Druck beträgt 7 atü und

wird während der ganzen Polymerisation konstant gehalten. Ist der Kurzzeitmesser (e) abgelaufen, wird entriegelt und der Tauchkorb (d) mit dem Objekt fährt nach oben.

Gegenüber dem im Vorversuch verwendeten Tauchgefäß wurde im Hauptversuch ein neuentwickelter Typ, ein Tauchgefäß mit Wärmekondensator, benutzt. Den Unterschied beider Tauchgefäße zeigt Abbildung 2.

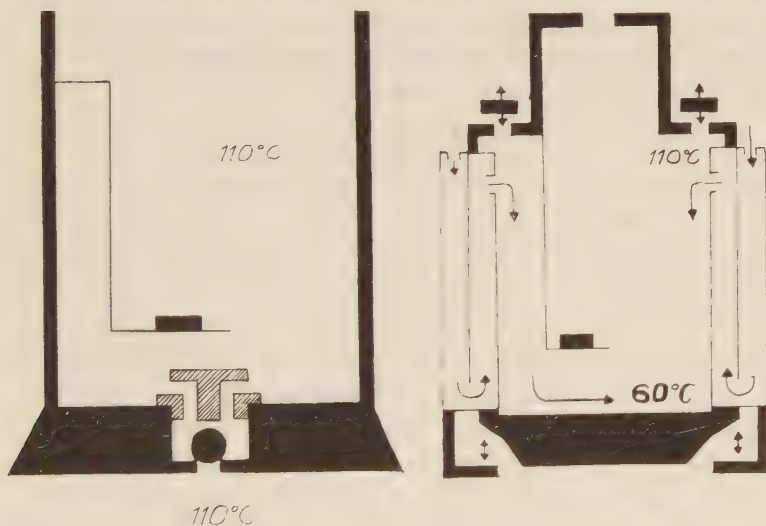


Abb. 2. A. Das im Vorversuch verwendete Tauchgefäß
B. Das neue, verbesserte Tauchgefäß mit Wärmekondensator

Im Gegensatz zum alten Tauchgefäß, in das die Polymerisationsflüssigkeit beim Einsenken durch ein Einwegventil langsam aber direkt auf das Werkstück strömt, ist sie bei dem neuen Behälter schon in dessen Wand enthalten und strömt nach dem Einsenken verzögert an dieser hinunter. So wirkt zunächst nur der Druck auf das Werkstück ein,

womit laut Betriebsanleitung (13) eine "optimale Verdichtung und Porenfreiheit" erreicht werden soll. Das Werkstück taucht also nicht unmittelbar in die heiße Polymerisationsflüssigkeit ein, sondern es erfährt, dank des Wärmekondensators, eine langsame Temperatursteigerung während der Polymerisationszeit bis auf den Endstand von 110°C . Die Abkühlung des Werkstücks erfolgt ebenfalls langsam und gleichförmig, da sich das Tauchgefäß selbsttätig entleert, der Wärmekondensator allerdings nicht. Das Werkstück befindet sich beim Abkühlen also nicht wie bei dem älteren Modell in der Flüssigkeit, sondern in einem mit Warmluft gefüllten Raum.

7. Das Härtemessgerät.

Das für Versuche verwendete Härtemessgerät beruht auf der Basis des Vickersverfahrens. Der Eindringkörper ist die Vickers- oder Knoop-Pyramide, die jedoch hier mit einer planen, polierten Basisfläche in einer hohlen Halterung sitzt, womit es bei geeigneter Beleuchtung möglich ist, ihre unter Last gesetzten Eindrücke zu sehen und diese auszumessen. Eine Verzeichnung des Härteeindrucks durch den Lichteinfall ist nicht möglich, da die Lichtstrahlen in sich selbst reflektiert werden und somit das optische Bild durch eine Brechung nicht beeinflusst wird.

Gemessen wird, wie schon oben erwähnt, nicht die Eindringtiefe, sondern die Diagonale des Härteeindrucks. Dies wurde durch die besondere Gestaltung der Diamantpyramide ermöglicht. Allerdings darf auch bei diesem Gerät die Elastizität des Kunststoffes, also der Zusammenhang zwischen Belastungsdauer und Deformation, nicht außer acht gelassen werden. Es besteht eine zeitabhängige Diagonalenvergrößerung während der Belastung und so ist die Zeitspanne zwischen Berührung der Diamantpyramide mit dem Prüfkörper und dem Ausmessen der Diagonalen des Eindruckes mit 60 Sekunden festgelegt. Ein Schema des Messgerätes läßt seine Wirkungsweise am besten erkennen. Der Genauigkeit wegen sei hier die Beschreibung von MÜLLER (23) übernommen.

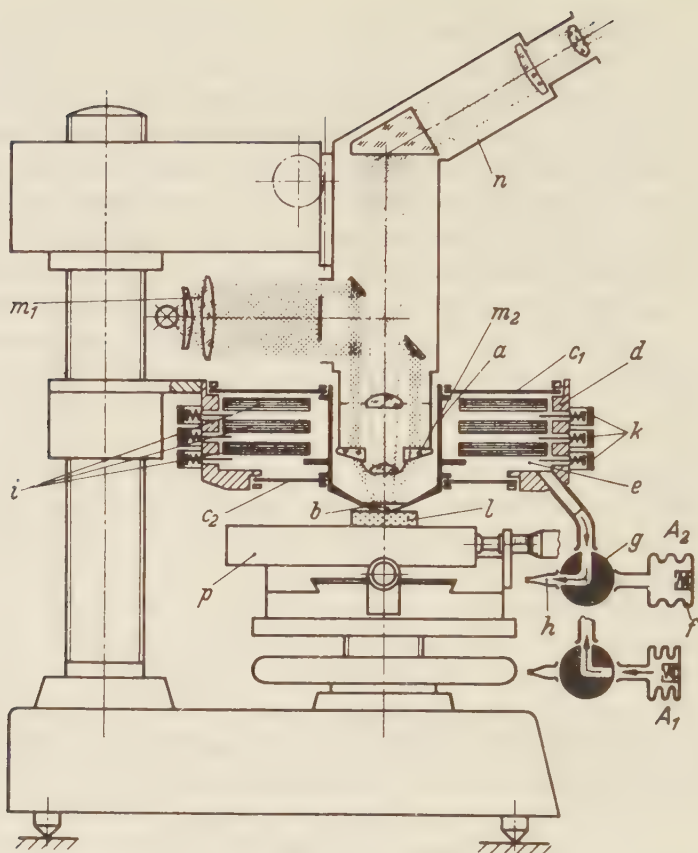


Abb. 3 Schema des Messgerätes zur Ermittlung der Vickers-
härte unter Last (n. MÜLLER, 22)

"Seine wesentlichen Merkmale sind eine Halterung a , die den Eindringkörper b trägt. Die Halterung a ist in zwei unterschiedlich großen Ringmembranen c_1 , c_2 aufgehängt, die

ihrerseits in dem Gehäuse d fest eingespannt sind und auf diese Weise einen luftdicht geschlossenen ringförmigen Raum e bilden. Durch einen geringen Überdruck, der über einen Balg f von Hand erzeugt wird, kann bei der Stellung A_1 des Dreiwegehahns g der Eindringkörper angehoben werden (Entlasten). In der Stellung A_2 des Dreiwegehahns entweicht die im Ringraum e unter Druck stehende Luft über eine Düse h, die so bemessen ist, daß eine mittlere Aufsetzgeschwindigkeit von $80 \mu\text{m/s}$ erreicht wird."

In den durchgeführten Versuchen betrug sie etwa $73,5 \mu\text{m/s}$ und liegt damit weit unter der nach BÜCKLE (2) maximal zulässigen Geschwindigkeit. Diese dürfte für eine solche Versuchsanordnung maximal $165 \mu\text{m/s}$ betragen.

"Aus Stabilitätsgründen wurden die Zusatzgewichte i im Ringraum e untergebracht und können durch eine Schalteinrichtung k stoßfrei und exakt zentriert auf die Halterung a aufgelegt werden. Der Härteeindruck im Probekörper l wird unter Last mit Hilfe einer Dunkelfeld-Beleuchtungseinrichtung m_1 , m_2 sichtbar gemacht und mit einem Mikroskop mit Messokular n ausgemessen (Ablesegenauigkeit $1 \mu\text{m}$, $0,1 \mu\text{m}$ geschätzt). Eindringkörper und Mikroskop sind vollständig getrennte Einheiten. Die Rückwirkung der Spannung der Gummi-Ringmembranen c_1 , c_2 auf die aufgebrachte Last P beträgt wegen des durch die Schärfenebene des Mikroskops festgelegten und stets konstanten Abstandes zwischen Diamant-Basisfläche und Vorderfläche der Frontlinse des Objektivs maximal $0,5 \text{ p}$ absolut. Durch die Ringmembranen, die die Funktionen "Auf- und Absetzmechanismus", "Reibungsfreie Lagerung" und "Geradeführung des Eindringkörpers" in sich vereinigen, wird ein reproduzierbares Aufsetzen besser $2 \mu\text{m}$ erreicht. Der verfügbare Raum zwischen Eindringkörper und Kreutztisch p

ist so bemessen, daß auch an größeren Formteilen die Härte gemessen werden kann" (MÜLLER, 23).

Das Gerät eignet sich sowohl für die Mikro-härtemessung wie für die Kleinlast-Härtemessung.

8. Die Herstellung der Prüfkörper.

Hergestellt wurden 3 Gruppen von Prüfkörpern, die hier mit Probe 1, Probe 2 und Probe 3 bezeichnet werden. Jede Probe umfaßt 12 Prüfkörper und zwar 6 Prüfkörper aus Kunststoff Biodent K+B Schmelz, Farbe 21 und 6 Prüfkörper aus Kunststoff K+B Dentin, Farbe 21. Die 12 Prüfkörper einer Probe wurden in 3 verschiedenen Dicken von 2 mm, 3 mm und 5 mm hergestellt und wieder in 2 Gruppen unterteilt, in Wasser gelagerte und in Luft gelagerte.

Probe 2 und Probe 3 entsprechen genau der Probe 1 sowohl in der Herstellung wie in der Aufteilung und dienten der Überprüfung der Messergebnisse. Insgesamt standen so 36 Prüfkörper zur Verfügung.

Als Form der einzelnen Prüfkörper dienten Messingformen mit einem Durchmesser von 15 mm und unterschiedlicher Höhe. Das Mischungsverhältnis betrug bei allen Proben 1:2,3 und wurde bei der Herstellung jedes einzelnen Prüfkörpers genau ausgewogen. Nach einer Anquellzeit von 3 Minuten wurden die Prüfkörper in den Tauchbehälter gestellt und mit dem oben beschriebenen Gerät polymerisiert. Die Polymerisationszeit betrug für alle Prüfkörper 10 Minuten, die Abkühlungszeit ebenfalls 10 Minuten. Anschließend wurden die Prüfkörper in klarem Wasser abgespült.

Die Härtemessungen wurden an der Materialprüfungsanstalt in Darmstadt durchgeführt. Hier wurden die luft- und wassergelagerten Prüfkörper im Klimaraum bei 20°C und 50 % rel. Luftfeuchte aufbewahrt und im gleichen Raum auch gemessen.

Um die Härte über die Schichtdicke der einzelnen Prüfkörper messen zu können, wurden alle Prüfkörper mit einem Mikrotom angeschnitten und zur besseren Erkennung der Eindrücke vorsichtig poliert.

Die so behandelten Prüfkörper wurden nun der Härtemessung zugeführt. Es wurden jeweils 10 Meßstellen über den Querschnitt jedes einzelnen Prüfkörpers gleichmäßig verteilt und für die statistische Auswertung in 5 Abschnitte zerlegt, die mit Abschnitt 1 - 5 bezeichnet wurden. Der Abschnitt 1 entspricht der der Flüssigkeit zugewandten Seite, Abschnitt 5 ist die der Messingform anliegende Schicht.

Bei einem Teil der Prüfkörper wurden am ersten Tag, bei einem anderen Teil zwei Tage nach der Herstellung Härtemessungen durchgeführt. Die zweite Messung erfolgte am vierten, fünften und neunten Tage nach der Herstellung, die dritte Messung nach drei Wochen, die vierte Messung nach fünf Wochen und die fünfte Messung nach sieben Wochen.

Außerdem wurde eine Zusatzmessung an einem Drittel aller Prüfkörper nach zehn Wochen durchgeführt.

9. Die statistische Auswertung.

Da bei der ersten und zweiten Messung der Zeitfaktor gewisse Unterschiede, auf die Gesamtzahl der Messungen gesehen, hervorrufen kann, wurden nur die dritte, vierte und fünfte Messung für die statistischen Untersuchungen herangezogen. Die Ergebnisse wurden mit einer sechsfachen, partiell hierarchischen Varianzanalyse ausgewertet.

Das Ziel der Varianzanalyse ist es, aus der Gesamtheit der Ergebnisse die Streuungen einzelner Einflußgrößen (Faktoren), sowie deren gegenseitige Beeinflussung (Wechselwirkung) zu eliminieren. Bezüglich des genauen statistischen Verfahrens darf hier auf die Fachliteratur (28) hingewiesen werden. Eine Hilfe zum besseren Verständnis der Ergebnistabellen soll aber dennoch gegeben werden. Um die Ermittlung des korrekten F-Tests durchzuführen, wurde nach der von DUDECK (6) beschriebenen Regel vorgegangen.

Zeile	Faktoren und Wechselwirkungen	SAQ	FG	MAQ	F-Wert	Beurteilung
1	A	0,9839	1	0,9839	-	
2	B	27,2552	2	13,6276	6,96	++
3	C	88,9232	4	22,2308	89,03	++
4	D	151,2094	1	151,2094	77,19	++
5	E	142,9837	2	71,4919	28,30	++
6	A B	0,4471	2	0,2236	-	
7	A C	11,6625	4	2,9156	11,68	++
8	A D	0,0331	1	0,0331	-	
9	A E	0,6658	2	0,3329	-	
10	B C	2,1296	8	0,2662	1,07	
11	B D	3,1866	2	1,5933	-	
12	B E	3,5443	4	0,8861	-	

Zeile	Faktoren und Wechselwirkungen	SAQ	FG	MAQ	F-Wert	Beurteilung
13	C D	0,7477	4	0,1869	-	
14	C E	2,1977	8	0,2747	1,32	
15	D E	1,6772	2	0,8386	-	
16	A B C	2,3919	8	0,2990	1,20	
17	A B D	1,9739	2	0,9870	-	
18	A B E	1,1696	4	0,2924	-	
19	A C E	3,9021	8	0,4878	2,35	+
20	A C D	0,4247	4	0,1062	-	
21	A D E	0,6217	2	0,3108	-	
22	B C E	3,2384	16	0,2024	-	
23	B C D	2,3932	8	0,2992	1,20	
24	B D E	4,7824	4	1,1956	-	
25	C D E	1,1120	8	0,1390	-	
26	A B C E	2,4855	16	0,1553	-	
27	A B C D	2,5125	8	0,3141	-	
28	A C D E	2,9467	8	0,3683	1,77	
29	A B D E	5,5420	4	1,3855	-	
30	B C D E	1,7636	16	0,1102	-	
31	A B C D E	3,8410	16	0,2401	1,16	
32	Prüfkörper	47,0172	24	1,9590	9,44	++
33	C-Prüfkörper	23,9787	96	0,2497	1,20	
34	E-Prüfkörper	121,2586	48	2,5262	12,17	++
35	Rest	39,8553	192	0,2075	-	

Tab. 2 Ergebnisse der Varianzanalyse

A = Material B = Dicke C = Messung

D = Lagerungsart E = Lagerungsdauer

In Spalte 1 der Varianzanalyse, siehe Tabelle 2, sind die Faktoren und Wechselwirkungen aufgeführt. In der zweiten Spalte, SAQ = Summe der Abweichungsquadrate, sind die entsprechenden Anteile an der Gesamtstreuung genannt. Die

dritte Spalte enthält die sogenannten Freiheitsgrade = FG. Dividiert man nun die SAQ durch die FG so erhält man die mittleren Abweichungsquadrate = MAQ, die das eigentliche Streuungsmaß darstellen, siehe vierte Spalte. Sodann wird der F-Test, fünfte und sechste Spalte, durchgeführt und es wird geprüft, ob dieser Streuungsanteil wesentlich größer ist, als nach der Versuchsstreuung zu erwarten war. Die Beurteilung der errechneten F-Werte erfolgt nach Festsetzung einer geeigneten Irrtumswahrscheinlichkeit p , durch Vergleich mit den tabulierten Werten der F-Verteilung. Ist der berechnete Wert größer als der Tabellen F-Wert für $p = 0,01$, so spricht man von einem statistisch signifikanten Ergebnis. Die Annahme, daß zwischen den einzelnen Stufen eines Faktors oder einer Wechselwirkung keine wesentlichen Unterschiede bestehen (sogenannte Null-Hypothese), kann nicht aufrecht erhalten werden. Wird jedoch nur der kleinere Tabellenwert für $p = 0,05$ überschritten, so spricht man von statistisch auffälligem Ergebnis.

III. Beurteilung und Diskussion der Ergebnisse.

Wie die Varianzanalyse zeigt, spielen schon diese wenigen untersuchten Faktoren für die Beurteilung der Härte eine entscheidende Rolle. Wesentlich größere Härteunterschiede ergeben sich wahrscheinlich nach dem klinischen Gebrauch dieser Kunststoffe, da doch eine Vielzahl von Faktoren auf die Kunststoffe einwirken, wie z. B. die ständige Beanspruchung auf Biegung und Stauchung durch die Kautätigkeit, die Abrasion, die Berührung mit Basen oder Säuren, der dauernde thermische Wechsel und vieles mehr.

Dennoch lassen sich aus diesen Versuchen auch Rückschlüsse für die Praxis ziehen, eben durch Vergleiche verschiedener Materialien unter gleichen Bedingungen, wozu sich das hier verwendete Härtemessgerät gut eignet. Es beruht auf einem physikalisch-mechanisch optimalen Verfahren und die Ergebnisse haben einen besseren praktischen Aussagewert als alle bisherigen Untersuchungen dieser Art. Man kann sie daher weitgehend als Vergleichsmaßstab für die zu erwartende klinische Beanspruchung heranziehen.

Es soll nun auf die einzelnen hier untersuchten, und die Härte beeinflussenden Faktoren eingegangen werden. Schon im Vorversuch wurde festgestellt, daß das Mischungsverhältnis von Monomer zu Polymer eine entscheidende Rolle auf die Härte ausübt. Tabelle 1 zeigt eine deutliche Härteabnahme des Kunststoffs bei zu dünnflüssigem Anrühren. Zu gleichen Ergebnissen kommen FISCHER und MÜNSTERMANN (9) in ihren Ritzhärte- und Porositätsuntersuchungen an anderen Kunststoffen. "Während die Mischtechnik keinen großen Einfluß auf die Ritzhärte hat, spielt das Mischungsverhältnis von Flüssigkeit zu Pulver eine bedeutende Rolle. Wir können also die oft erhobene Forderung nach dünnflüssigen Anrühren - ganz abgesehen von den Ergeb-

nissen unserer Porositätsuntersuchungen - nicht unterstützen" (FISCHER, MÜNSTERMANN, 9).

Im Hauptversuch wurde unter Berücksichtigung verschiedener Faktoren die Härte der beiden Kunststoffe Biodent K+B Dentin und Biodent K+B Schmelz ermittelt. Die bei den statistisch ausgewerteten Ergebnissen vorliegenden Faktoren oder Einflußgrößen sind Material, Dicke, Messung, Art der Lagerung und Dauer der Lagerung. Statistisch gesicherte Einflüsse auf die Härte ergeben sich bei den Größen Dicke = Zeile 2, Messung = Zeile 3, Lagerungsart = Zeile 4 und Lagerungsdauer = Zeile 5 (s. dazu Tabelle 2). Keinen statistisch gesicherten Unterschied in Bezug auf die Härte weisen die beiden verschiedenen Materialien auf (Tabelle 2, Zeile 1). Allerdings zeigt sich eine statistisch signifikante Wechselwirkung bei Messung - Material (Tabelle 2, Zeile 7). Welcher Art diese Unterschiede sind, geht aus Tabelle 3 hervor.

A		
Meßstelle	Schmelz	Dentin
1	18,13519	18,58222
2	18,94667	19,18111
3	19,05963	19,34741
4	19,18852	19,21074
5	18,53222	18,04593

B		
Meßstelle	Schmelz	Dentin
1	19,58556	19,20778
2	20,30963	19,99852
3	20,37741	20,30074
4	20,10815	20,13815
5	19,20000	19,58704

Tab. 3 Härtewerte in Wechselwirkung Messung - Material
A: in Wasser gelagert , B: in Luft gelagert

Diese Werte stellen die Mittelwerte aller Messungen dar, getrennt nach der Lagerungsart und nach den Materialien. Man sieht, daß sich die beiden Kunststoffe Biodent K+B Dentin und Biodent K+B Schmelz zwar an einzelnen Meßstellen unterscheiden, in der Gesamtheit aller Messungen aber nicht (Tabelle 2, Zeile 1). Die Anordnung der Meßstellen entspricht der bereits oben beschriebenen Einteilung.

Das Auswertverfahren weist weiterhin individuelle Unterschiede zwischen den einzelnen, gleich behandelten Prüfkörpern nach (Tabelle 2, Zeile 32). Dies zeigt, daß trotz genauen Auswiegens des Mischungsverhältnisses sowie gleicher Herstellung dennoch gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen Prüfkörpern bestehen.

Interessant ist die Frage nach den Härtewerten im Verlauf über den Querschnitt der Prüfkörper. Tabelle 4 gibt darüber Aufschluß.

Meßstelle	in Wasser	in Luft gelagert
1	18,35870	19,39667
2	19,06389	20,15407
3	19,20352	20,33907
4	19,19963	20,12315
5	18,28904	19,39352

Tab. 4 Härtewerte über den Querschnitt der Proben

Auf eine Unterteilung in die verschiedenen Materialien wurde hierbei, wie auch bei allen weiteren Tabellen verzichtet, da sich, wie bereits festgestellt, keine signifikanten Unterschiede beider Kunststoffe ergeben haben (Tabelle 2, Zeile 1). Tabelle 4 läßt deutlich erkennen, daß bei allen getesteten Prüfkörpern die Randzonen eine geringere Härte aufweisen als ihre mittleren Schichten. Bei einigen Prüfkörpern konnte allerdings eine gewisse Abnahme zur Mitte hin festgestellt werden, die aber im Durchschnitt

aller Prüfkörper in der statistischen Auswertung nicht ins Gewicht fiel. Dennoch wurden an zwei gesonderten Prüfkörpern Untersuchungen darüber durchgeführt. Hierbei wurden etwa 30 Eindrücke im Abstand von 0,10 mm über den Querschnitt einer 3 mm dicken Probe gesetzt. Dieser geringe Abstand konnte durch seitliches Versetzen der Eindrücke ermöglicht werden. Abbildung 5 gibt Aufschluß über den Verlauf der Härtekurve.

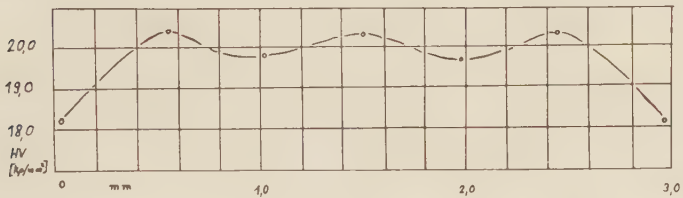


Abb. 5. Härtekurve über den Querschnitt bei luftgelagerten Proben

Man erkennt, daß die Randzonen immer die geringsten Härte-
werte aufweisen und im Inneren der Prüfkörper eine unter-
schiedliche, aber stets größere Härte gemessen wurde.

Einen weiteren Einfluß auf die Härte der getesteten Kunst-
stoffe, er kann als statistisch signifikant angesehen wer-
den (Tabelle 2, Zeile 2), spielt die Dicke. Welcher Art
dieser Einfluß ist, läßt Tabelle 5 erkennen.

Prüfkörperdicke	in Wasser	in Luft gelagert
2 mm	18,43211	19,68367
3 mm	18,87156	19,91933
5 mm	19,16522	20,04089

Tab. 5 Härte im Verhältnis zur Dicke der Proben

Es handelt sich hierbei um Mittelwerte aller Messungen. Man sieht, daß die dünnsten, gemessenen Prüfkörper auch die geringste Härte aufweisen.

Weiterhin ist für die Härte die Dauer der Lagerung von entscheidender Bedeutung.

Messung	in Wasser	in Luft gelagert
3	19,61844	20,52456
4	18,34778	19,44678
5	18,50267	19,67256

Tab. 6 Härte in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Diese Tabelle gibt den statistisch gesicherten Einfluß (siehe Tabelle 2, Zeile 5) der Lagerungsdauer auf die Härte wieder. Messung 3, 4 und 5 entsprechen einer Lagerungsdauer von drei, fünf und sieben Wochen. Um das Bild der Entwicklung der Härte, bezogen auf die Zeit, zu vervollständigen, seien hier auch die Ergebnisse der ersten und zweiten Messung, die zwar beide statistisch nicht erfaßt wurden, aber schon am ersten und zweiten Tag und zwischen viertem und neuntem Tag stattfanden, genannt (s. Tabelle 7).

Messung	in Wasser	in Luft gelagert
1	18,32850	19,36230
2	19,07850	20,51790

Tab. 7 Härte in Abhängigkeit der Lagerungsdauer

Die Prüfkörper weisen, wie ersichtlich ist, bei der ersten Messung, also am ersten und zweiten Tag nach der Herstellung, den geringsten Härtewert auf. Es folgt darauf ein Härteanstieg mit einem Maximum nach drei Wochen und anschließend wieder ein Abfall der Härtewerte, die sich nach fünf bis sieben Wochen auf einen konstanten Wert ein-

stellen. Er liegt für die in Wasser gelagerten Prüfkörper bei etwa 18,5 HV und für die trocken gelagerten Prüfkörper bei etwa 19,6 Vickershärte.

Diese Annahme, daß die Härte nach dieser Zeit annähernd konstant bleibt, kann durch eine Zusatzmessung, Messung 6, bestätigt werden. Sie fand nach zehn Wochen an einem Drittel aller Prüfkörper statt und ist daher nicht in das statistische Auswertverfahren mit einbezogen worden.

Diese auffälligen Härteunterschiede im Laufe der Zeit verdeutlicht Abbildung 4 noch einmal im Zusammenhang.

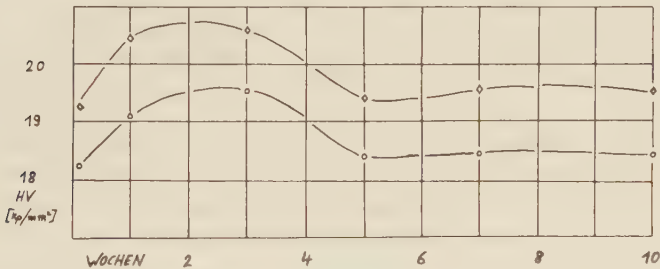


Abb. 4. Härtekurve in Abhängigkeit zur Lagerungsdauer und Lagerungsart.

◦ = trocken gelagert, • = naß gelagert

Einen weiteren statistisch signifikanten Einfluß auf die Härte spielt die Lagerungsart (s. Tabelle 2, Zeile 4). Wie aus allen Tabellen und auch aus Abbildung 4 ersichtlich ist, führt eine Wasserlagerung der Kunststoffe zu einer Härteabnahme.

Lagerungsart	Vickershärte
in Wasser	18,82296
in Luft	19,88130

Tab. 8 Durchschnittshärte in Abhängigkeit zur Lagerungsart

Tabelle 8 zeigt diese Unterschiede noch einmal mit den Durchschnittswerten aus allen Messungen. Dieser Härteabfall nach Wasserlagerung - er wird von vielen Autoren ebenfalls bestätigt - beträgt ungefähr eine Vickershärte und war vorauszusehen, da Wasser bekanntlich bei Kunststoffen als Weichmacher wirkt.

IV. Zusammenfassung.

An zwei verschiedenen Kunststoffen, Biodent K+B Dentin und Biodent K+B Schmelz, hergestellt nach einem hydraulisch-pneumatischen Heißpolymerisationsverfahren, wurden Härtemessungen durchgeführt.

Hierbei kam ein neuartiges Härteprüfgerät zur Anwendung, das auf der Basis des Vickersverfahren beruht, aber eine Härtemessung unter Last zuläßt. Es wird nicht die Eindringtiefe, sondern durch den speziell beschliffenen Eindringkörper hindurch, die Diagonale des sichtbaren Eindruckes gemessen.

Es ließ sich ermitteln, daß ein zu geringes Mischungsverhältnis von Monomer zu Polymer zu einem deutlichen Härteschwund führt.

In weiteren Untersuchungen, die erstreckten sich über zehn Wochen, konnten statistisch gesicherte Einflüsse auf die Härte festgestellt werden. Die Härte der Kunststoffe ist abhängig von der Lagerungsart, der Lagerungsdauer, der Dicke und der Meßstelle, bezogen auf den Querschnitt. Kein statistisch gesicherter Unterschied besteht zwischen den beiden untersuchten Kunststoffarten.

V. Literaturverzeichnis.

1. Bremser, E. Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß der hydropneumatischen Heißpolymerisation nach dem Hedent-Verfahren auf Dicke, Abrieb und Härte zahnärztlicher Kunststoffe. Med.Diss. Mainz (1970)
2. Bückle, H. Mikrohärteprüfung und ihre Anwendung. Berliner Union Stuttgart (1965)
3. DIN-Taschenbuch 18 Materialprüfnormen für Kunststoffe, Kautschuk und Gummi. Berlin, Köln, Frankfurt (1966)
4. Dolder, E. Physikalische Werkstoffprüfungen an Zahnprothesen im Laboratorium und am Patienten. Schweiz.Mschr.Zahnheilk. 53, 595 (1943)
5. Drum, W. Porzellan und Kunststoff. Zahnärztl.Rdsch. 11, 311 (1941)
6. Dudeck, J. Vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des korrekten F-Tests bei gemischten partiell-hierarchischen Modellen der Varianzanalyse. 14.Kolqu.d.Biometr.Gesellsch.Bad Nauheim (1967)
7. Ehrenberg, W. Die Ritzhärte in c-g-s Einheiten. Quantitative Beziehungen zwischen Ritzhärte und Druckhärte. Z.Metallkde. 33, 22 (1941)

8. Eichner, K. Leitfaden zahnärztlicher Werkstoff-
fe und ihrer Verarbeitung.
Berliner Verlagsanstalt Berlin West
S. 96, 1960

9. Fischer, C.H., Experimentelle Untersuchungen über
Münstermann, K. die Ritzhärte und Schleiffestigkeit
zahnärztlicher Polymerisations-
Kunststoffe.
Stoma 6, 165 (1953)

10. Flerlage, Th., Abrasion des Verblendkunststoffes
Marxkors, R. durch Zahnpflegemittel.
Dtsch.Zahnärztebl. 23, 106 (1969)

11. Geier, W. Porzellan oder Kunststoff?
Dtsch.Zahnärztl.Z. 7, 188 (1946)

12. Gysi, A. Kautschuk-Vulkanisation.
Schweiz.Vjschr.Zahnheilk. 31, 2
(1921)

13. Hedent GmbH Betriebsanleitung, Hedent-Polymeri-
sationsautomat HP 15.
Frankfurt/Main

14. Heynold, W. Die hydraulische pneumatische Heiß-
polymerisation. Grundlage des He-
dent-Logik-Systems.
Z.Dentallabor 8, 419 (1968)

15. Ludwik, P. Die Kegelprobe.
Julius Springer Verlag Berlin 1908

16. Martens, A., Handbuch der Materialienkunde für
Heyn, E. den Maschinenbau. Bd. 1
Julius Springer Verlag Berlin 1912

17. Marx, H. Über die Härteuntersuchung zahn-
ärztlicher Kunststoffe.
Stoma 3, 239 (1964)
18. Marx, H. Vergleichende Untersuchungen ver-
schiedener Polymerisationsverfah-
ren unter besonderer Berücksichti-
gung der hydropneumatischen Heiß-
polymerisation.
Dtsch.Zahnärztl.Z. 25, 929 (1970)
19. Mathé, L.G. Kunststoffe bei Kronen und Brücken.
Verlag von Urban und Schwarzen-
berg München - Berlin S. 5, 1954
20. Meyer, E. Untersuchungen über Härteprüfungen
und Härte.
VDI Forschungsheft 65, 66 (1909)
21. Meyer, H. Spezifische Testverfahren für Den-
tal Kunststoffe.
Z.Zahntechnik 5, 4 (1947)
22. Mott, B.W. Die Mikrohärteprüfung.
Berliner Union Stuttgart 1957
23. Müller, K. Anwendung einer neuentwickelten
Kleinlast-Härtemeßmethode auf der
Basis des Vickers-Verfahrens.
Z.Kunststoffe 60, 265 (1970)
24. Radczewski, H. Über Grenzen und Bedeutung von
Werkstoffprüfungen im Lichte klini-
scher Prothetik.
Med.Diss. Kiel (1959)

25. Rehberg, H.J. Festigkeitsprüfungen von Prothesen-
Kunststoffen.
ersch.i.Leitfaden zahnärztl.Werk-
stoffe und ihre Verarbeitung.
v.K.Eichner
Berliner Verlagsanstalt Berlin S.78
1960
26. Rehm, H. Anwendungsmöglichkeiten der Kunst-
stoffe auf dem Gebiet der prothe-
tischen Zahnheilkunde.
Dtsch.zahnärztl.Wschr. 36, 483 (1942)
27. Smith, R.L.
 Sandland, G.E. Same notes of the use of a diamond
pyramid for hardness testing.
J.Iron Steel Inst. 111, 285 (1925)
28. Sokal, R.R.
 Rohlf, J.F. The principles and practice of sta-
tistics in biological research.
Freeman and Company San Francisco
1969
29. Strack, R. Für und wider den Kunststoff.
Dtsch.zahnärztl.Z.4, 97 (1947)
30. Streich, O. Experimentelle Untersuchungen über
die Brinellhärte einiger Kunststof-
fe und bisherige klinische Erfah-
rungen damit als Material für Voll-
kronen, Stiftkronen und Brücken.
Dtsch.zahnärztl.Wschr. 42, 679 (1940)
31. Taege, F. Vergleichende Abriebfestigkeitsprü-
fungen an Kunststoff.
Dtsch.Stomat. 11, 870 (1961)

32. Weikart, P. Leitfaden der zahnärztlichen Werkstoffkunde.
Carl Hanser Verlag München S. 30
1950
33. Weingraber, H.v. Technische Härtemessung.
Carl Hanser Verlag München S. 55 -
81 1952

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. H. Marx für die Überlassung des Themas und für seine wertvollen Ratschläge bei der Fertigstellung der Arbeit sehr herzlich danken.

Außerdem danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. K. Müller der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt für die freundliche Unterstützung bei der Ermittlung der Härte-
werte, ebenso der Firma De-Trey für die Bereitstellung des Heißpolymerisationsgerätes.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Scheidt für seine statistische Beratung.

Lebenslauf

Am 3. September 1944 wurde ich, Gerhard Klein, als Sohn des damaligen Kriegsgerichtsrates, jetzigen Oberstaatsanwaltes Hans Günther Klein und seiner Ehefrau Carola Klein, geb. Rathgeber, in Mensengesäß/Ufr. geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die Volksschule in Mainz und trat anschließend in das Rhabanus-Maurus-Gymnasium ein. 1966 bestand ich am Gymnasium am Kurfürstlichen Schloß in Mainz mein Abitur.

Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Zahnmedizin an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.

1968 bestand ich das Physikum. Die anschließende Studienzeit verbrachte ich ebenfalls in Mainz.

Im Frühjahr 1971 habe ich dort das zahnmedizinische Staatsexamen bestanden.

